Ueber das Jalapin und dessen Spaltungsprodukte durch verdünnte Salzsäure.

Inaugural-Dissertation

welche

mit Genehmigung der philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung der

Doctorwürde

Freitag, den 6. Juli 1883, Vorm. 10½ Uhr

in der Aula Leopoldina

gegen die Herren Opponenten

Hugo Kabath, cand. phil., **Max Sussmann,** cand. phil.

öffentlich vertheidigen wird

Isaak Samelson.

Breslau 1883.
Th. Schatzky's Buchdruckerei
Wallstrasse 14b.

Seinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Poleck

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Ueber das Jalapin und dessen Spaltungsprodukte durch verdünnte Salzsäure.

Das Jalapin und eine in chemischer Beziehung mit ihm identische Verbindung, das Scammonin, sind schon mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Die verschiedene Benennung dieser beiden identischen Verbindungen hat ihren Grund darin, dass sie aus zwei verschiedenen Pflanzen gewonnen werden. Die erste eingehendere Untersuchung und auch der Name Jalapin rührt von W. Mayer*) her. Er beschreibt eingehend die beste Reinigung des rohen Harzes, welches durch Ausziehen der Knollen von Convolvulus orizabensis Pell. (Ipomoea orizabensis Ledanois) mit Alkohol erhalten wird. Er löste das rohe Harz in einer ziemlich grossen Menge Alkohol, versetzte die Lösung bis zur eintretenden Trübung mit Wasser und kochte eine Zeit lang mit frisch geglühter Knochenkohle. Hierauf filtrirte er ab und behandelte das Filtrat nochmals mit einer neuen Quantität Knochenkohle. Das Filtrat, welches noch immer sehr stark gefärbt war, versetzte er mit einer Bleizuckerlösung und wenig Ammoniak, so lange ein Niederschlag entstand. Im Filtrat entfernte er kleine Mengen von Blei durch Schwefelwasserstoff, erwärmte es mit dem Schwefelblei und erhielt so eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Der Alkohol wurde abdestillirt, das Harz mehrmals mit kochendem Wasser geknetet und gewaschen und dann in reinem Aether gelöst. Diese Reinigungsmethode war massgebend für die späteren Untersuchungen dieses Körpers. Mayer hielt jedoch das so gereinigte Harz nicht für vollkommen rein. Seine Gründe für diese Ansicht halte ich für nicht zutreffend, und nehme daher sogleich Veranlassung, dieselben zu widerlegen. Er

*) Ann. d. Chemie und Pharmacie 1855. Bd. 95, pag. 131.

sagt, dass das auf obige Art gereinigte Harz mit Alkalien behandelt eine der Siliqua dulcis ähnlich riechende Jalapinsäure liefere, während die reine Säure geruchlos sei. Wird die Lösung dieser Jalapinsäure in einer Retorte zum Kochen erhitzt, so reagirt das übergehende Wasser stark sauer und hat den eigenthümlichen Geruch der unreinen Jalapinsäure. Diese mit Wasserdämpfen flüchtige Säure hält W. Mayer nur für eine Verunreinigung des Harzes und nicht etwa für eine Säure, die sich im Verlaufe des Prozesses mit KOH gebildet haben kann. Andere Resultate gaben die Untersuchungen von Keller*), der bei der Behandlung des Scammonins diese nur in sehr geringen Quantitäten mit Wasserdämpfen flüchtige Säure näher untersuchte und durch die Analyse des Silbersalzes ihre Identität mit Buttersäure nachwies. Und in der That ist auch die Buttersäure das Oxydationsprodukt des Jalapins sowohl bei der Oxydation mit Salpetersäure als auch mit Kaliumpermanganat; doch ist sie nicht das nächste Oxydationsprodukt des Jalapins. Darin liegt vielleicht der Grund, warum sich nur sehr geringe Mengen dieser Säure bilden. Ich halte daher die von Mayer beobachtete flüchtige Säure nicht für eine Verunreinigung, sondern für ein Oxydationsprodukt der Jalapinsäure. Das Jalapin ist durch Aufnahme von Wasser in die entsprechende Säure übergegangen und ein sehr geringer Theil hat sich durch überschüssige Kalilauge weiter oxydirt. Meine Behauptung wird auch durch theoretische Gründe unterstützt. Wie ich in dieser Arbeit nachweisen werde, habe ich für die Jalapinsäure, welche zweibasisch ist, die Formel $C_{17}H_{30}O_9$ gefunden. Die Formel für das Jalapin ist $C_{34}H_{56}O_{16}$. Es entstehen aus einem Molekül Jalapin durch Behandeln mit Alkalien zwei Moleküle Jalapinsäure. Da letztere zweibasisch ist, so treten vier Moleküle KOH in Wechselwirkung. Es giebt:

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 4KOH = 2C_{17}H_{28}O_9K_2 + 2H_2O.$$

Wirken nun auf die Jalapinsäure 6 KOH ein, so erhalten wir:

$$C_{17}H_{30}O_9 + 6KOH = 4C_4H_7O_2K + K_2CO_3 + 4H_2O.$$

Unter solchen Umständen kann durch einen sehr grossen Ueberschuss von Kalilauge auch Buttersäure entstehen. Es

*) Ann. d. Chemie und Pharmacie 1857. Bd. 104, pag. 73.

ist daher wahrscheinlicher, dass diese Säure sich erst durch die Einwirkung von KOH gebildet hat, als dass, wie Mayer behauptet, diese flüchtige Säure im Harze nur zum Theil in ungebundenem Zustande vorhanden ist. Denn alle seine Versuche, Jalapin zu erhalten, welches eine geruchlose Jalapinsäure liefere, waren vergeblich. Mayer gelangte durch seine Analysen des Harzes zu der empirischen Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$. Er kochte das Jalapin mit Barytwasser und erhielt nach Entfernung des Baryts die Jalapinsäure. Von dieser Säure stellte er das Barytsalz dar und behauptet nun, Salze von verschiedenem Barytgehalt erhalten zu haben, je nachdem er zur Säure unzureichende oder überschüssige Mengen von Barytwasser hinzusetzte. Er giebt für die Jalapinsäure die Formel $C_{68}H_{56}O_{32}+3HO$ an, in der ein, zwei oder alle drei Moleküle Wasser durch B_aO ersetzt werden können. Durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd zur Lösung der jalapinsauren Alkalien erhielt er ein Bleisalz; doch ist diese Verbindung von ihm gar nicht untersucht worden.

Alsdann spaltete er sowohl das Jalapin wie auch die Jalapinsäure durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure. In beiden Fällen erhielt er dieselben Spaltungsprodukte, Jalapinol und Zucker. Er verfuhr so, dass er entweder in eine alkoholische Lösung von Jalapin oder Jalapinsäure salzsaures Gas einleitete und die Flüssigkeit einige Tage stehen liess, oder dass er eine verdünnte wässerige Lösung von Jalapinsäure zum Kochen erhitzte und dann vorsichtig Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzusetzte. Die Resultate der Elementaranalysen veranlassten ihn, für das Jalapinol die empirische Formel $C_{32}H_{31}O_7$ aufzustellen.

Er behandelte ferner das Jalapinol mit kaustischen Alkalien oder Barytwasser und erhielt so Verbindungen dieses Körpers mit Basen. Aus diesen Verbindungen schied er die entstandene Säure wieder ab, die nach seiner Formel ein Molekül Wasser weniger enthielt als das Jalapinol. Er analysirte das Baryt- und Bleisalz dieser Säure und gab für das erstere die Formel $C_{32}H_{29}O_5B_aO$, für das letztere $C_{32}H_{29}O_5P_bO$ an. In derselben Abhandlung über das Jalapinol bemerkt er, auch von der Jalapinolsäure zwei Salze mit verschiedenem Baryumgehalt erhalten zu haben. Endlich erwähnt er noch das Oxydationsprodukt des Jalapins, der Jalapinsäure und Jalapinolsäure mit rauchender Salpetersäure, die Ipomsäure, deren Zusammensetzung er durch die Formel $C_{10}H_9O_4$ ausdrückt.

Wie oben erwähnt, ist das Scammonin eine mit dem Jalapin identische Verbindung, welche von Keller diesen Namen erhalten hat, weil er dieses Harz aus der Wurzel Convolvulus Scammonia L. gewann. Beide Pflanzen gehören derselben Familie, der Familie der Convolvulaceen, an. Genau in derselben Weise wie Mayer untersuchte später Keller dieses Harz, jedoch erhielt er sehr abweichende Resultate. Aber auch in den beiden Abhandlungen Kellers selbst sind die Resultate verschieden. Es erübrigt daher die Darstellungsmethoden Kellers, welche im Ganzen genau so verlaufen wie jene von Mayer, hier zu wiederholen. Nur das glaube ich noch erwähnen zu müssen, dass Keller*) von der Gegenwart aldehyd- oder acetonartiger Körper überzeugt war, wenn er sie auch nicht in konstanten Verbindungen nachweisen konnte. Zu dieser Annahme gelangte er unter Anderem dadurch, dass er bei dem Einleiten von schwefliger Säure in die mit Ammoniak versetzte weingeistige Lösung des Harzes silberglänzende Blättchen erhielt, die er aber nicht weiter untersuchte.

Ausser den bereits angegebenen Abhandlungen über das Jalapin stand mir noch die von Spirgatis zur Verfügung.**) Spirgatis hatte sein Arbeitsmaterial wie Keller aus dem Scammonium in derselben Weise gewonnen. Er stellte genau dieselben Reaktionen wie Mayer an und beweist in dieser Arbeit, trotz einzelner Abweichungen von den Resultaten Mayers, sehr scharf die Identität des Scammonins mit dem Jalapin.

Es ist also die Kenntniss des Jalapins nebst seiner Derivate noch sehr lückenhaft. Nicht allein, dass die Resultate Mayers, Kellers und Spirgatis in vielen Punkten verschieden sind, weichen sogar die beiden Arbeiten von Keller selbst in manchen Beziehungen von einander ab. Ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Professor Poleck eine nochmalige genaue Untersuchung dieses Harzes unternommen, deren Resultate ich im Nachstehenden mittheilen werde.

Die Versuche von Mayer, Keller und Spirgatis wurden von mir wiederholt und werde ich, soweit es thunlich ist, die von mir erhaltenen Resultate stets mit den früher gefundenen vergleichen.

---

*) Ann. d. Chemie u. Pharmacie 1859. Bd. 109, pag. 217.
**) Ann. d. Chemie u. Pharmacie 1860. Bd. 116.

Das von mir in Arbeit genommene Jalapin bezog ich, unter Garantie seiner Reinheit, von Gehe et Co. in Dresden. Ich erhielt zwei Sendungen dieser Substanz von obiger Firma. Beim zweiten Male wurde mir irrthümlicherweise Convolvulin statt Jalapin zugesandt. Dieser Umstand bot mir die Gelegenheit, die äusseren Verschiedenheiten dieser nahe verwandten Verbindungen kennen zu lernen, auf die schon Mayer in seiner Arbeit aufmerksam machte. Beide Harze besitzen einen angenehmen Geruch, jedoch ist der des Jalapins viel intensiver. Ein besonderes Kennzeichen der Verschiedenheit dieser beiden Verbindungen ist ihr Löslichkeitsverhältniss in Aether. Während das Jalapin sich sehr leicht in Aether auflöst, bleibt das Convolvulin ungelöst und färbt sich braun.

In erster Linie war die Richtigkeit der Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$ festzustellen, wie sie in den neueren chemischen Lehrbüchern angegeben ist. Da das Jalapin hygroskopisch ist, so wurde es im Exsiccator über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat, und dann im Sauerstoffstrome verbrannt. Es wurden nachstehende Resultate erhalten:

I. 0,2 gr Substanz gaben 0,415 CO_2 und 0,142 H_2O.
II. 0,257 = = = 0,534 CO_2 = 0,181 H_2O.
III. 0,306 = = = 0,635 CO_2 = 0,222 H_2O.

Auf Prozente berechnet erhielt ich also

I.	II.	III.
C = 56,6 %	C = 56,6 %	C = 56,436 %
H = 7,85 %	H = 7,82 %	H = 7,9 %

Aus der Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$ berechnet erhält man für

C = 56,66 %
H = 7,7 %.

Nachdem ich durch diese Resultate die Gewissheit erhalten hatte, dass ich im Besitze von gänzlich reinem Jalapin sei, oxydirte ich diese Substanz einmal durch rauchende Salpetersäure, das andere Mal durch Behandlung mit Kaliumpermanganat im Wasserbade. Die Oxydation mit rauchender Salpetersäure ging viel heftiger und schneller vor sich als letztere.

Bei der Oxydation durch Salpetersäure nahm ich ca. 100 gr Jalapin in Arbeit und übergoss diese Quantität nach

und nach mit rauchender Salpetersäure. Man muss sehr langsam vorgehen, da sich selbst bei der grössten Vorsicht ein Theil des Jalapins zu Kohlensäure oxydirt. Zur Beendigung der Oxydation liess ich das Harz, das jetzt eine vollständig braune Farbe angenommen hatte, in einem auf etwa 50° erhitzten Wasserbade noch zwei Stunden stehen. Bei der Oxydation bildeten sich, wie schon oben erwähnt, Kohlensäure und rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Nach Entfernung der Harzmasse von dem Wasserbade setzte ich zu derselbeu eine beträchtliche Menge Wasser. Sofort gab sich der Geruch nach Buttersäure zu erkennen, der bisher durch den Ueberschuss der rauchenden Salpetersäure nicht wahrnehmbar war. Die wässerige Lösung wurde von der Harzmasse abgegossen und jede für sich weiter untersucht. Zur Entfernung der Salpetersäure wurde das Filtrat mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kalium versetzt, wodurch die vorhandenen Säuren an Kalium gebunden wurden. Die filtrirte Lösung wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Mit den Salzen der organischen Säuren löste sich auch etwas kohlensaures Kalium. Man muss daher die alkoholische Lösung mehrere Male zur Trockne eindampfen und wiederum mit absolutem Alkohol ausziehen. Nachdem ich auf diese Weise das Salz der organischen Säure rein erhalten hatte, übersättigte ich mit Phosphorsäure, wobei sich geringe Spuren einer festen Substanz ausschieden, und destillirte die flüchtige Säure mit Wasserdämpfen über. Das Destillat röthete blaues Lackmuspapier, auch verbreitete sich der sehr starke und charakteristische Geruch nach Isobuttersäure. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, als eben noch Säure überging. Im Destillat wurde die freie Säure durch Zusatz eines Ueberschusses von kohlensaurem Kalium gesättigt und das Kalisalz selbst durch die oben näher beschriebene Methode gewonnen. Seine Lösung gab mit schwefelsaurem Kupfer einen Niederschlag. Es wurden daher grössere Mengen dieses Kupfersalzes dargestellt, indem eine sehr concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit dem oben erhaltenen Kalisalz versetzt und der Niederschlag so lange ausgewaschen wurde bis mit Chlorbaryum das Waschwasser keine Schwefelsäurereaktion gab. Das Salz wurde zuerst bei 80°, dann unter dem Schwefelsäureexsiccator so lange getrocknet, bis kein Gewichtverlust mehr eintrat. Es wurden mehrere Analysen dieses Salzes zur Bestimmung des Kupfergehalts gemacht. Eine abgewogene Menge dieses

Salzes wurde so lange in einem Porzellantiegel geglüht bis die ausgeschiedene Kohle vollständig verbrannt war. Um etwa entstandenes Kupferoxydul ebenfalls in Kupferoxyd überzuführen, setzte ich einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu und glühte bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Der Gewichtsüberschuss des Tiegels gegen sein ursprüngliches Gewicht war die Gewichtsmenge für das Kupferoxyd. Bei diesen Analysen wurden nachstehende Resultate erhalten:

1) 0,261 dieser Substanz ergaben
   0,087 CuO, diese enthielten 0,0694 Cu = 26,59 %
2) 0,45 dieser Substanz gaben
   0,149 gr. CuO, diese enthielten 0,118 gr. Cu = 26,22%

Das reine isobuttersaure Kupfer hat einen Prozentgehalt von Cu = 26,70 %.

Da das isobuttersaure Kupfer sich nicht gut zu Verbrennungen eignet, stellte ich das Silbersalz dieser Säure dar, indem ich das Kalisalz mit salpetersaurem Silber fällte. Es entstand ein weisser Niederschlag, den ich bei Ausschluss des Lichtes so lange auswusch bis das Waschwasser keine Silberreaktion mit Salzsäure gab. Dabei schwärzte sich das Salz etwas. In dem unter den oben beschriebenen Vorsichtsmassregeln getrockneten Salze besimmte ich den Silbergehalt, sowie den Kohlenstoff und Wasserstoff. Die erhaltenen Resultate lieferten den Beweis, dass das Silbersalz reines isobuttersaures Silber war.

1) 0,159 Substanz gaben
   0,088 gr Ag; dies entspricht Ag = 55,34 %.
2) 0,204 Substanz gaben
   0,113 gr Ag; dies entspricht Ag = 55,38 %.
3) 0,137 gr Substanz gaben
   0,076 gr Ag; dies entspricht Ag = 55,4 %.

Das reine isobuttersaure Silber enthält Ag = 55,38 %.

Das Salz verbrannte ich im Sauerstoffstrome.

0,193 Substanz gaben
0,173 CO_2; diese enthalten 0,0471 C
0,066 H_2O; " " 0,0073 H
im Schiffchen blieben 0,106 gr Silber.

0,193 Substanz enthielten also
0,0471 C = 24,4 % C
0,0073 H = 3,7 % H
0,106 gr Ag = 54,92 % Ag.

Die beiden anderen Analysen führte ich ebenso aus.

2) 0,21 dieses Salzes gaben
0,189 CO_2, diese entsprechen 0,0515 C = 24,52 %
0,068 H_2O, " " 0,0075 H = 3,57 %.

3) 0,251 des Salzes gaben
0,225 CO_2, diese entsprechen 0,0613 C = 24,42 %
0,081 H_2O, " " 0,009 H = 3,58 %.

	Ich habe somit gefunden						berechnet auf $C_4H_7O_2Ag$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C =	24,4	24,52	24,42				24,63 %
H =	3,7	3,57	3,58				3,5 %
Ag =				55,34	55,38	55,4	55,38 %

Diese Resultate stellen die Identität dieser Säure mit der Buttersäure ausser jeden Zweifel. Und dass diese Säure nicht die normale Buttersäure, sondern die Isobuttersäure sei, dafür sprechen die Eigenschaften ihres Kalksalzes. Dieses Salz war in kaltem Wasser scheinbar unlöslich, während es in heissem Wasser sich auflöste. Einen ferneren Beweis, dass hier die Isobuttersäure vorliegt, werde ich im weiteren Verlaufe der Arbeit führen.

Das Destillat enthielt nur diese eine flüchtige Säure.

In dem Destillationsrückstande hatte sich eine sehr geringe Menge fester Substanz abgeschieden. Diese Substanz reagirte sauer und wurde durch Ausschüttlung des wässerigen Destillationsrückstands mit Aether gewonnen. Nach Trennung der ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt und so eine sehr geringe Menge Säure erhalten, deren Silbersalz nur zu zwei Bestimmungen des Silbergehalts ausreichte.

1) 0,160 gr Substanz gaben nach dem Glühen
0,083 gr Ag; diese entsprechen Ag = 51,87 %
2) 0,134 gr Substanz gaben
0,069 gr Ag; diese entsprechen Ag = 51,49 %.

Von dieser Säure, die ich in so geringer Menge erhielt, waren in der festen Masse, welche sich bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure ausgeschieden hatte, grössere Quantitäten vorhanden. Wahrscheinlich ist diese geringe Menge beim Abfiltriren und Dekatiren der festen Substanz mit übergegangen.

Diese zuletzt erwähnte feste Masse, welche so lange ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser keine Salpetersäurereaktion gab, reagirte in alkoholischer Lösung stark sauer. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gab diese

Masse kein saures Destillat; in der festen Substanz waren somit flüchtige Säuren nicht vorhanden. Der Destillationsrückstand wurde nach dem Erkalten mehrere Male mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung durch einen Scheidetrichter getrennt und der Aether abdestillirt. Die so erhaltene feste Säure war sehr stark gefärbt. Sie wurde daher so lange in alkoholischer Lösung, welche mit Wasser bis zur eintretenden Trübung verdünnt wurde, mit reiner Thierkohle behandelt, bis die feste Säure nach Abdestilliren des Alkohols vollständig farblos erschien. Die Säure löste sich sehr leicht in in Alkohol und Aether auf. Ein Theil derselben wurde an Kalium gebunden und aus dieser Verbindung durch Zusatz von salpetersaurem Silber das Silbersalz dargestellt. Von letzterem wurden zwei quantitative Bestimmungen des Silbergehalts und drei Verbrennungen gemacht.

1) 0,23 Substanz gaben 0,119 gr Ag = 52,22 %
2) 0,18 gr gaben 0,0935 Ag = 51,94 %.

Diese Resultate stimmen fast ganz mit den bereits oben erwähnten überein.

1) 0,203 gr Substanz lieferten
   0,215 CO_2; diese enthalten 0,0586 C = 28,86 %
   0,073 H_2O; " " 0,0081 H = 3,99 %.
2) 0,2 gr Substanz gaben
   0,211 CO_2; diese entsprechen 0,0575 C = 28,75 %
   0,070 H_2O " " 0,0078 H = 3,90 %
3) 0,305 gr Substanz gaben
   0,323 CO_2; diese entsprechen 0,0879 C = 28,83 %
   0,107 H_2O; " " 0,01188 H = 3,89 %.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$.

	Gefunden					berechnet auf
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C =	28,86%	28,75%	28,83			28,84
H =	3,99%	3,90%	3,89			3,84
Ag =				52,22	51,94	51,92

Dieselbe Säure haben auch Mayer und Spirgatis durch Behandeln des Jalapins mit rauchender Salpetersäure erhalten. Ersterer berichtet darüber ausführlicher in seiner Arbeit über „das Harz der knolligen Jalapawurzel.“*) Er nannte diese Säure Ipomsäure. Die Formel und Basicität dieser Säure entspricht ganz jener der Sebacinsäure. Die Bestimmung des Schmelzpunktes liess jedoch keinen Zweifel, dass die Ipom-

*) Ann. d. Chemie und Pharmacie. Bd. 83, pag. 143.

säure nur isomer der Sebacinsäure sei. Der Schmelzpunkt der ersteren liegt bei ca. 103—104°, während die Sebacinsäure erst bei 127° schmilzt.

Die Oxydationsprodukte des Jalapins mit rauchender Salpetersäure sind somit Kohlensäure, welche gasförmig entweicht, Isobuttersäure, welche in der wässerigen Lösung enthalten ist, und endlich die Ipomsäure, die als feste Säure sich ausscheidet.

Oxydationsprodukte des Jalapins durch Kaliumpermanganat.

Die Oxydation des Jalapins durch Kaliumpermanganat ist bis jetzt nicht studirt worden.

100 gr. Jalapin wurden in einem Kolben mit Wasser übergossen und dann nach und nach übermangansaures Kalium in Krystallen zugesetzt. Die Masse wurde im Wasserbade so lange erhitzt bis das Kaliumpermanganat nur sehr langsam entfärbt wurde. Die klare Lösung wurde dann von den entstandenen Manganoxyden abfiltrirt, durch Eindampfen im Wasserbade concentrirt und nach Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure im Kolben mit Wasserdämpfen destillirt. Das saure Destillat gab schon durch seinen Geruch deutlich zu erkennen, dass sich wiederum Isobuttersäure gebildet hatte. Zur näheren Bestätigung dieser Annahme wurde das Destillat bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion mit kohlensaurem Kalium übersättigt und nach dem Eindampfen zur Trockne das Kaliumsalz mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus diesem wurde wiederum das Kupfer- und Silbersalz dargestellt. Die Elementaranalyse dieser Salze wurde unterlassen, weil die Bestimmung des Kupfer- und Silbergehalts genügte, um die Identität der Säure mit der Isobuttersäure festzustellen.

1) 0,25 gr des Kupfersalzes gaben
0,082 CuO; diese entsprechen 0,0654 Cu = 26,16 %,
2) 0,115 gr gaben
0,038 CuO; diese entsprechen 0,0303 Cu = 26,34 %,
1) 0,21 gr des Silbersalzes gaben
0,116 gr. Silber; mithin Ag = 55,23%,
2) 0,224 dieses Salzes gaben
0,124 gr Ag; diese entsprechen Ag = 55,30 %.

Ich habe somit gefunden		berechnet für
I.	II.	$(C_4H_7O_2)_2Cu$ u. $C_4H_7O_2Ag$
Cu = 26,16 %	Cu = 26,34 %	26,58 % Cu
Ag = 55,23 %	Ag = 55,30 %	55,38 % Ag.

Der Destillationsrückstand, in welchem sich eine feste Masse abgeschieden hatte, wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung durch einen Scheidetrichter von der jetzt ganz klaren wässerigen Lösung getrennt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhielt ich eine feste graue Masse, die in alkoholischer Lösung stark sauer reagirte. Dieselbe wurde durch reine Thierkohle gänzlich farblos. Die Annahme, dass es nur eine feste Säure sei, welche sich bei der Oxydation gebildet, bestätigte sich nicht, da die unter einem Schwefelsäureexiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Säure bei ihrer Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome bei mehreren Analysen stets verschiedene Resultate gab. Ihr Kaliumsalz gab mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag; ein solcher entstand jedoch auf Zusatz von Chlorcalcium. Es wurden nun grössere Mengen dieses Calciumsalzes dargestellt. Die Kalkbestimmungen durch Verbrennen im Porzellantiegel gaben nachstehende Resultate:

1) 0,189 dieser Substanz lieferten
0,072 gr CaO; diese entsprechen Ca = 0,0514 = 27,19 %.
2) 0,205 dieser Substanz gaben
0,079 CaO; diese entsprechen 0,0562 gr Ca = 27,41 %.
1) 0,18 dieses Salzes lieferten
0,107 gr CO_2; diese entsprechen 0,029 gr C = 16,11 %,
0,024 gr H_2O; = = 0,0026 gr H = 1,44 %.
2) 0,32 dieser Substanz gaben
0,191 gr CO_2; diese entsprechen 0,052 gr C = 16,25 %
0,043 gr H_2O; = = 0,0047 H = 1,46 %

	Gefunden			berechnet n. d. Formel
	I.	II.	III.	IV. $C_2O_4Ca + H_2O$
C =	16,11 %	16,25 %		16,43
H =	1,44 %	1,46 %		1,36
Ca			27,19 %	27,41 27,39

Somit war unter den Produkten der Oxydation mit Kaliumpermanganat auch die Oxalsäure nachgewiesen. Ihre Anwesenheit wird leicht erklärlich, wenn man daran denkt, dass das Jalapin ein Glykosid ist und dass Zucker durch Oxydation in Oxalsäure übergeht.

Es wurde nun das Filtrat, aus welchem das Calcium-Oxalat entfernt worden war, näher untersucht. Die Lösung

wurde zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Auf diese Weise konnte jedoch das Kalksalz der noch vorhandenen zweiten festen Säure nicht rein erhalten werden, es wurde daher die wässerige Lösung des Salzes mit Phosphorsäure zersetzt und die organische Säure mit Aether ausgeschüttelt. Die sehr geringe Menge dieser Säure reichte nur zur Darstellung des Kupfersalzes aus.

1) 0,192 dieses Salzes gaben
0,057 CuO; diese entsprechen 0,0454 gr Cu = 23,64%
2) 0,121 gr dieses Salzes gaben
0,036 gr CuO; diese entsprechen 0,0287 gr Cu = 23,71%

Ich habe gefunden		berechnetn. d. Formel
I.	II.	$(C_4H_7O_3)_2Cu$
Cu = 23,64%	23,71	23,42%

Durch Oxydation der Isobuttersäure mit Kaliumpermanganat entsteht bekanntlich die Isooxybuttersäure. Diese letztere Säure ist daher nicht als ein Oxydationsprodukt des Jalapins anzusehen, sondern als ein solches der Isobuttersäure. Diese weitere Oxydation wurde wahrscheinlich durch einen Ueberschuss von übermangansaurem Kalium bewirkt. Eine fernere Bestätigung, dass die feste Masse aus diesen beiden Säuren zusammen gesetzt war, lieferten mir auch die oben erwähnten Verbrennungen dieser beiden Säuren. Die Resultate für Kohlenstoff und Wasserstoff waren jedes Mal verschieden, jedoch blieb der Prozentgehalt für beide stets innerhalb der Grenzen für Oxalsäure und Isooxybuttersäure. Letztere Säure wird noch im späteren Theile dieser Arbeit näher besprochen werden, weil sie auch bei der Oxydation des Jalapinols, eines Spaltungsproduktes des Jalapins, mit übermangansaurem Kalium entstand.

Die Darstellung der Jalapinsäure durch Behandlung des Jalapins mit Barytwasser.

Mayer, sowie Keller und Spirgatis*) stellten die Jalapinsäure folgendermassen dar. Sie erhitzten das gereinigte Jalapin mit Barytwasser, bis sich alles Harz gelöst hatte und Zusatz von Säure keine Fällung mehr hervor-

*) Ann. d. Chemie und Pharmacie 1855. Bd. 95. 1857. Bd. 104. 1860. Bd. 116.

brachte. Aus dieser Lösung entfernten sie durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure das Baryum und durch Bleihydroxyd die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure. Dabei hatte die Jalapinsäure Blei aufgenommen, welches durch Schwefelwasserstoff entfernt werden musste.

Meine Darstellung der Jalapinsäure weicht von den eben angegebenen ab. Ich kochte Jalapin unter allmäligem Zusatz von Barytwasser so lange bis alles Jalapin vollständig gelöst war. In diese Lösung leitete ich Kohlensäure ein, bis die Lösung vollständig neutral reagirte. Das kohlensaure Baryum wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Dadurch hatte ich ein Salz der Jalapinsäure erhalten, welches ich zu weiteren Analysen verwenden konnte. Um die Säure selbst zu erhalten, setzte ich zu dem oben erwähnten Baryumsalz Phosphorsäure hinzu und schüttelte das Ganze mit Aether aus. Mayer, Keller und Spirgatis analysirten ebenfalls das jalapinsaure Baryum und benutzten es zur Darstellung anderer Salze dieser Säure. Sie stellten jedoch das Baryumsalz nicht direkt aus dem Jalapin dar, sondern indem sie zu einer wässerigen Lösung der Jalapinsäure Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion zusetzten und dann Kohlensäure zum Fällen des überschüssigen Baryums einleiteten. Bei dieser Darstellung des jalapinsauren Baryums haben sie nach ihrer Angabe Salze mit verschiedenem Baryumgehalt erhalten, je nachdem sie mehr oder weniger Barytwasser anwandten. Die Darstellung dieses Salzes, wie ich sie ausgeführt habe, ist, wie ich glaube, der zuletzt angegebenen vorzuziehen. Denn während bei meinem Verfahren der Prozess glatt verläuft und man nur mit der nicht tiefer eingreifenden Kohlensäure das überschüssige Baryum entfernt, wird in jenem Falle zuerst Schwefelsäure zur Ausfällung des Baryums, zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure wiederum Bleioxyd angewandt und endlich das Bleioxyd, welches von der Jalapinsäure aufgenommen worden ist, durch Schwefelwasserstoff entfernt. Diese vielen und umständlichen Reaktionen können sehr leicht zu weiteren Veränderungen der Säure beigetragen haben. Und in der That haben meine Untersuchungen dieses Salzes eine andere Formel für die Jalapinsäure geliefert. Die von mir aufgestellte Formel für die Jalapinsäure $C_{17}H_{30}O_9$ lässt diesen Prozess wie folgt ausdrücken:

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,C_{17}H_{28}O_9\,Ba + 2\,H_2O$$

während Mayer die Formel $C_{68}H_{56}O_{32} + 3\,HO$ in alten Equivalentgewichten aufstellt.

Die Analyse des Baryumsalzes gab nachstehende Resultate:

1) 0,202 gr des Baryumsalzes gaben
   0,075 gr $BaCO_3$; diese entsprechen 0,0521 Ba = 25,7 %
2) 0,195 gr gaben
   0,074 gr $BaCO_3$; diese entsprechen 0,051 Ba = 26,00%
3) 0,248 gr lieferten
   0,092 $BaCO_3$; diese entsprechen 0,064 Ba = 25,80%

Hierbei will ich nicht unerwähnt lassen, dass die Angabe von Dr. Grosser*), kohlensaures Baryum verliere beim Glühen im Sauerstoffstrome selbst im Gebläsefeuer nichts an Kohlensäure, richtig ist. Ich habe mehrere Versuche gemacht, indem ich nach sehr starkem und langem Glühen des kohlensauren Baryums im Sauerstoffstrome denselben in schwefelsaures Baryum umwandelte. Jedes Mal erhielt ich die entsprechenden Resultate.

Bei der Verbrennung dieses Salzes entstand schon Wasser, bevor sich das Salz überhaupt bräunte.

I. Analyse.

0,15 gr dieses Salzes gaben 0,204 gr CO_2; diese entsprechen 0,055 C, dazu kommt noch die Kohlensäure, die an Baryum gebunden ist; diese beträgt bei 0,15 gr dieses Salzes

0,012 CO_2 = 0,003 C. Diese werden zu
0,055 C hinzuaddirt. Es geben daher
0,15 dieses Salzes
0,216 CO_2; diese entsprechen 0,058 C = 38,66 %

Bei dieser Verbrennung gaben 0,15 dieses Salzes
0,083 H_2O; diese entsprechen 0,0092 H = 6,13 %

II. Analyse.

0,22 gr Baryumsalz gaben 0,3 freie CO_2 = 0,081 C,
im Schiffchen blieben 0,08 Ba CO_3
diese enthalten 0,017 CO_2; letztere entsprechen 0,0046 C

0,22 gr Barytsalz enthielten also
0,081 +
0,0046 = 0,0856 C = 38,90 %

An Wasser erhielt ich

0,124 gr H_2O; diese entsprechen 0,013 gr H = 5,90 %

*) Dissertation über das aetherische Oel der Früchte von Coriandrum sativum Breslau 1881, pag. 36.

Aus diesen angegebenen Zahlen ergiebt sich die Formel $C_{17}H_{28}O_9Ba + H_2O$.

Gefunden				aus der Formel
I.	II.	III.	IV.	berechnet
C = 38,66	C = 38,90			38,4 %
H = 6,13	H = 5,90			5,6 %
Ba =		26,00	25,80	25,8 %

Ich habe bei wiederholter Darstellung nie Salze von verschiedener Zusammensetzung, sondern stets von gleichem Baryumgehalt erhalten.

Alle Salze dieser Säure sind in Wasser löslich; schwer löslich ist das Bleisalz. Durch Zusatz von schwefelsaurem Kalium zu der Baryumverbindung und durch Ausziehen des zur Trockne eingedampften Rückstandes mit absolutem Alkohol erhielt ich das Kaliumsalz der Jalapinsäure, aus dem ich durch basisch-essigsaures Blei das Bleisalz der Jalapinsäure ausfällte. Wegen der wenn auch schweren Löslichkeit dieses Salzes in Wasser liess ich den Niederschlag gut absetzen, filtrirte ab und trocknete das Bleisalz nach vollständigem Auswaschen bis zur Gewichtskonstanz unter dem Exsiccator. Die quantitative Bestimmung des Bleis wurde folgendermassen ausgeführt. Es wurde das Salz im Porzellantiegel vorsichtig verkohlt, einige Zeit an der Luft geglüht, der Rückstand wiederholt mit verdünnter Salpetersäure eingedampft und durch Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Blei umgewandelt.

1) 0,16 dieses Salzes gaben
0,082 $PbSO_4$; diese entsprechen 0,056 Pb = 35,00 %
2) 0,208 gr dieses Salzes ergaben
0,107 $PbSO_4$; diese entsprechen 0,073 Pb = 35,09 %

Der gefundene Bleigehalt entspricht dem eines Salzes von der Formel $C_{17}H_{28}O_9Pb$.

Gefunden		berechnet aus der
I.	II.	Formel
Pb = 35,00 %	35,09 %	35,50 %

Aus diesen analytischen Daten folgt daher, dass das Jalapin durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in zwei Moleküle Jalapinsäure übergeht, ein Resultat, welches sich wesentlich von der von Mayer, Keller und Spirgatis für diese Säure aufgestellten Formel unterscheidet. Von mir wurden zwei Salze untersucht, während Keller nur das Bleisalz dieser Säure darstellte und auf Grund einer einzigen

Verbrennung seine Formel begründete. Mayer und Spirgatis wiederum haben nur das Baryumsalz näher untersucht; jedoch glaube ich, dass der von ihnen eingeschlagene Weg, den ich bereits oben angeführt, zur Darstellung der Säure selbst wie des Baryumsalzes die falschen Resultate veranlasst hat.

Das Jalapin ist daher als das Anhydrid der Jalapinsäure anzusehen. Denn durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus zwei Molekülen Jalapinsäure erhalten wir die Formel für Jalapin:

$$2\,C_{17}H_{30}O_9 = C_{34}H_{56}O_{16} + 2\,H_2O.$$

Spaltungsprodukte des Jalapins.

Wenn man Jalapin mit verdünnter Salzsäure versetzt, so erhält man zwei Spaltungsprodukte desselben, Jalapinol und Zucker. Den Vorgang dieser Spaltung kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 5\,H_2O = C_{16}H_{30}O_3 + 3\,C_6H_{12}O_6.$$

Den Prozess leitet man am besten so ein, dass man nicht die ganze Quantität des Jalapins, welche man in Arbeit nimmt, mit Salzsäure übergiesst, sondern zu kleineren Mengen so viel verdünnte Salzsäure giesst, dass das Jalapin vollständig benetzt wird. Es werden frische Mengen Jalapin hinzugesetzt, wenn die vorhergehende sich vollständig in eine braune zähe Harzmasse verwandelt hat. Alsdann bringt man das Ganze in ein erhitztes Wasserbad und rührt mit einem Glasstabe längere Zeit um. Um die Spaltung auszuführen, genügt es, wenn man die Säure ca. zwei bis drei Stunden auf Jalapin einwirken lässt. Die salzsaure Lösung wurde von der Harzmasse abgegossen, und letztere so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis dieses mit salpetersaurem Silber keine Trübung erzeugte.

Das Jalapinol, wie man es direkt durch die Spaltung erhält, hat eine tiefbraune Farbe, welche theilweise von dem anhaftenden Wasser, theilweise von einem Farbstoff herrührt. In alkoholischer Lösung wurde es mit Thierkohle entfärbt und nach Abdestilliren des Alkohols über Schwefelsäure getrocknet.

Das Jalapinol ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt

das Jalapinol in langen feinen Nadeln, welche bei ungefähr 63° schmelzen.

Das frisch bereitete Jalapinol giebt eine neutrale alkoholische Lösung, nach längerem Stehen jedoch an der Luft reagirt seine Lösung schwach sauer. Es scheint sich schon durch den Sauerstoff der Luft theilweise in eine Säure zu verwandeln. Eine alkoholische Lösung des Jalapinols mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt gab nach einiger Zeit einen sehr schönen metallischen Spiegel. Diese beiden Erscheinungen liessen mich vermuthen, dass das Jalapinol ein Aldehyd sei. Die Elementaranalysen gaben nachstehende Resultate:

1) 0,355 gr Jalapinol gaben
   0,894 CO_2; diese entsprechen 0,2438 C = 68,67 %
   0,364 H_2O; " " 0,0404 H = 11,38 %
2) 0,328 gr lieferten
   0,827 CO_2; diese entsprechen 0,2255 C = 68,75 %
   0,339 H_2O; " " 0,0376 H = 11,46 %
3) 0,263 gr gaben
   0,66 CO_2; diese entsprechen 0,180 C = 68,43 %
   0,272 H_2O; " " 0,0302 H = 11,47 %

Gefunden			berechnet nach der Formel
I.	II.	III.	$C_{16}H_{30}O_3 + {}^1/_2H_2O$
C = 68,67 %	C = 68,75	C = 68,43	C = 68,8 %
H = 11,38	H = 11,46	H = 11,47	H = 11,1 %
O = 19,95	O = 19,79	O = 20,10	O = 20,1 %

Die Resultate der Verbrennung von Mayer sind durchschnittlich folgende:

Mayer
C = 68,65 %
H = 11,33,
O = 20,02.

Die Resultate sind fast übereinstimmend mit denen Mayers. Spirgatis hat das Jalapinol selbst gar nicht dargestellt, sondern er nahm die Spaltung der Jalapinsäure mit verdünnter Schwefelsäure vor und erhielt sofort die Jalapinolsäure, die ich erst aus dem Jalapinol darstellte.

Es ist dies eine Thatsache, welche in den Oxydationsprodukten des Jalapinols ihre Bestätigung findet.

Es ist bereits kurz erwähnt worden, dass das Jalapinol die charakteristischen Erscheinungen eines Aldehyds besitzt. Wenn man nämlich mit der angegebenen Formel theoretische

Betrachtungen verbindet, so findet man, dass die Verhältnisszahlen der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome vier Molekülen Butylaldehyd entsprechen, aus welchen ein Molekül Wasser abgespalten ist. Man könnte das Jalapinol als ein Tetrabutylaldehyd ansehen, welchem durch die Behandlung mit Salzsäure ein Molekül Wasser entzogen worden ist, ebenso wie aus zwei Molekülen Aethylaldehyd durch Digeriren mit Salzsäure ein Molekül Krotonaldehyd entsteht. Ein Triisobutylaldehyd*) ist schon bekannt; er ist unzersetzt flüchtig. Ich versuchte demgemäss auch das Jalapinol im luftverdünnten Raume zu destilliren, erhielt jedoch kein dem Triisobutylaldehyd entsprechendes Resultat; das Jalapinol war nicht flüchtig. Um den Aldehydcharakter des Jalapinols scharf kennzeichnen zu können, versuchte ich eine Verbindung desselben mit saurem schwefligsaurem Kalium darzustellen. Zu einer alkoholischen Lösung des Jalapinols wurde eine stark concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium — letztere in grossem Ueberschuss — hinzugesetzt und die alkoholische Lösung vor Zusatz des sauren schwefligsauren Kaliums ein wenig mit Wasser verdünnt. Es schied sich saures schwefligsaures Kalium und etwas Jalapinol aus. Anfangs hielt ich das sich Ausscheidende für die betreffende Verbindung. Als ich jedoch diese Masse auf einem Wasserbade getrocknet und den Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen hatte, waren nur geringe Spuren eines organischen Körpers, in welchem jedoch keine Spur von saurem schwefligsaurem Kalium enthalten war, von dem Alkohol gelöst worden. Diese Verbindung gewann ich in grösseren Quantitäten aus der alkoholischen Lösung, in der sich ein Theil des sauren schwefligsauren Kaliums ausgeschieden hatte. Diese Verbindung bedarf zu ihrer Bildung längere Zeit und man muss öfters durchschütteln, um einen Theil des sich ausscheidenden sauren schwefligsauren Kaliums wieder aufzulösen. Ich liess dieses Salz zehn Tage auf das Jalapinol einwirken. Die alkoholische Lösung wurde von der ausgeschiedenen Masse abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Dieser völlig trockene Rückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol behandelt; dadurch wurde die Aldehydverbindung in alkoholischer Lösung erhalten, während der Ueberschuss von saurem schwefligsaurem Kalium zurückblieb. Von dieser im Exsiccator getrockneten krystallinischen Verbindung führte ich zwei quan-

*) Berichte der chemischen Gesellschaft. Bd. 6, 1176.

titative Bestimmungen des Schwefels und zwei Elementaranalysen aus. Bei ersterer wurde eine abgewogene Menge dieser Verbindung vorsichtig im Porzellantiegel verkohlt. Nach dem Erkalten setzte ich zwei bis drei Messerspitzen Salpeter hinzu und glühte abermals. Dadurch wurde der Rückstand des organischen Salzes in schwefelsaures Kalium übergeführt. Die Schmelze wurde in warmem Wasser aufgelösst, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt. Das Baryumsulphat wurde unter den bekannten Vorsichtsmassregeln ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Aus der Gewichtsmenge schwefelsauren Baryums berechnete sich der Prozentgehalt des Schwefels, welchen die organische Verbindung enthielt. Die Resultate waren folgende:

1) 0,157 gr dieser Verbindung gaben
0,093 $BaSO_4$; diese entsprechen 0,0128 gr S = 8,15%

2) 0,146 gr lieferten
0,087 $BaSO_4$; diese enthalten 0,01194 gr S = 8,17 %

Gefunden		Berechnet aus der Formel
I.	II.	$C_{16}H_{30}O_3HKSO_3$
S = 8,15%	S = 8,17	8,2 %

Diese Verbindung wurde wegen ihres Schwefelgehalts mit Bleichromat verbrannt.

1) 0,182 gr dieses Satzes gaben
0,327 CO_2; diese entsprechen 0,0891 C = 48,95%
0,131 H_2O; " " 0,0145 H = 7,96%

2) 0,126 gr lieferten
0,227 CO_2; diese entsprechen 0,0618 C = 49,05%
0,093 H_2O; " " 0,0103 H = 8,17%

Gefunden				Berechnet nach der Formel
I.	II.	III.	IV.	$C_{16}H_{30}O_3HKSO_3$
C = 48,95%	C = 49,05			49,23
H = 7,96	H = 8,17			7,9
S =		8,15	8,17	8,2

Diese Resultate liessen mich nicht mehr daran zweifeln, dass das Salz eine konstante Verbindung mit vorstehender Formel ist.

Ich versuchte auch, die für die Aldehyde charakteristische Blausäureverbindung darzustellen, indem ich in eine alko-

holische Lösung von Jalapinol längere Zeit Blausäure einleitete und dann die Lösung im Wasserbade eindampfte. Ich erhielt eine gelbe amorphe Masse, welche die Berliner-Blau-Reaktion deutlich gab.

Ich lenkte jetzt meine Aufmerksamkeit darauf hin, den Alkohol und die entsprechende Säure des Aldehys darzustellen. Bekanntlich liefern die Aldehyde bei ihrer Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd die entsprechende Säure und den Alkohol. Kurze Zeit nach dem Zusatz einer alkoholischen Lösung des Kaliumhydroxyds zur alkoholischen Lösung des Jalapinols blieb die Flüssigkeit noch klar. Bald darauf trübte sie sich unter Abscheiden eines Harzes. Diese Mischung liess ich über Nacht stehen, sättigte alsdann das überschüssige Kaliumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure, verdünnte stark mit Wasser und schüttelte das Ganze mehrere Male mit Aether aus. Es wurde die Harzmasse und der etwaige Alkohol gelöst. Zurück blieb das Kaliumsalz der organischen Säure und das kohlensaure Kalium. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert und hierauf destillirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers und kleiner Spuren von Aethylalkohol schied sich das Harz in dem Rest der Flüssigkeit aus. Die Flüssigkeit wurde in einem kleinen Siedekölbchen destillirt, sie begann bei ungefähr 109° zu sieden. Sie hatte einen angenehmen alkoholischen Geruch und war mit Wasserdämpfen flüchtig. Analysen dieser Flüssigkeit konnte ich wegen ihrer zu geringen Menge nicht ausführen. Ich glaube jedoch, sie wegen ihres neutralen Charakters, ihres alkoholischen Geruchs und ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen als den betreffenden Alkohol bezeichnen zu dürfen, wenn es mir auch nicht möglich war, diese Annahme durch die Analyse zu beweisen.

Dieses ganze Verhalten charakterisirt das Jalapinol als einen Aldehyd. Ich erhielt ein Harz, das sogenannte Aldehydharz, eine Säure und einen Alkohol. Der Umstand, dass von letzterem nur eine sehr geringe Menge entstand, erklärte sich dadurch, dass der Aldehyd weit mehr das Bestreben hat, in eine Säure, als in einen Alkohol überzugehen. Ich habe schon früher erwähnt, dass das Jalapinol nach nicht langer Zeit an freier Luft saure Eigenschaften annimmt, dass also schon der atmosphärische Sauerstoff es in eine Säure überführt.

Die Säure, welche durch Einwirkung von kaustischem Kalium auf Jalapinol entsteht, ist schon von Mayer,

Keller und Spirgatis dargestellt worden. Mayer*) erhielt sie an Kalium gebunden, indem er eine verdünnte wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd zum Sieden erhitzte und Jalapinol in dasselbe eintrug.

Spirgatis*) verfuhr ähnlich wie Keller, indem er nicht das Scammonin, sondern die Scammonsäure im Wasserbade circa 14 Tage mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte. Dadurch erhielt er die Scammonolsäure, welche sich fest ausgeschieden hatte, und Zucker. Von Spirgatis wurde auch noch eine andere Spaltungsmethode des Scammonins ausgeführt. Es heisst in der citirten Arbeit etwa folgendermassen:

„Barytwasser wurde zum Kochen erhitzt, reines Harz eingetragen und die Mischung so lange der Hitze des Wasserbades ausgesetzt, bis vollkommene Lösung eingetreten war und eine Probe der filtrirten Flüssigkeit weder durch Verdünnung mit Wasser noch durch Uebersättigung mit Salzsäure getrübt wurde. Dann wurde filtrirt, das Filtrat mit ungefähr einem Dritttheil seines Volumens rauchender Salzsäure versetzt und der Ruhe überlassen. Nach etwa 20 Stunden begann die Flüssigkeit trübe zu werden, schied Flocken aus und war nach etwa 10 Tagen in einen dicken weissen Brei verwandelt, welcher unter dem Mikroskop die Gestalt zusammengehäufter, sehr feiner weisser Fäden annahm. Die ausgeschiedene Masse wurde auf ein Filter gegeben, mit kaltem Wasser abgewaschen, in heissem umgeschmolzen und vier bis fünf Mal aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt."

Die Darstellungsweise von Mayer scheint die besten Resultate zu geben, weil man einerseits die Säure in sehr kurzer Zeit erhält, andererseits besser den Zusammenhang zwischen Jalapinol und der ihm entsprechenden Säure erkennen kann.

Einen Theil der an Kalium gebundenen Jalapinolsäure machte ich durch Zusatz von Phosphorsäure frei und erhielt durch Ausschütteln mit Aether die freie Säure. Sie war stark braun gefärbt und musste in alkoholischer Lösung durch Thierkohle entfärbt werden. Sie ist eine feste aus ätherischer Lösung krystallisirende Säure, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist und einen ähnlichen Geruch, wie die Isobuttersäure hat. Nach dem Trocknen bestimmte ich ihren Schmelzpunkt, welcher über-

*) Ann. der Chemie und Pharmacie. 1855, Bd. 95.
**) Ann. der Chemie und Pharmacie. 1860, Bd. 116.

einstimmend mit Mayer und Spirgatis bei 64—65° lag. Den Rest dieser freien Säure band ich durch Zusatz von Barytwasser an Baryum, fällte durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Baryum, dampfte das Ganze zur Trockne ein und zog das Salz mit absolutem Alkohol aus. Durch langsames Verdunsten des Alkohols erhielt ich ein krystallinisches Baryumsalz. Von dem anderen Theile des jalapinolsauren Kaliums stellte ich das Silbersalz dar, indem ich durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu jalapinolsaurem Kalium dies Salz als einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich am Licht sehr schnell schwärzte, ausfällte.

Die Resultate der Analyse des Baryumsalzes waren folgende:

1) 0,317 gr des jalapinolsauren Baryums gaben
0,149 $BaCO_3$; diese entsprechen 0,1036 Ba — 32,67%
2) 0,345 gr gaben
0,161 gr $BaCO_3$; diese entsprechen 0,1119 Ba — 32,43%
1) 0,23 gr lieferten
0,383 gr CO_2; diese entsprechen 0,1044 C = 45,39%
0,144 H_2O; " " 0,016 gr H = 6,95%
2) 0,2 gr gaben
0,333 gr CO_2; diese entsprechen 0,091 gr C — 45,50%
0,126 gr H_2O; " " 0,014 gr H — 7,00%

	Gefunden				berechnet nach der Formel
	I.	II.	III.	IV.	$C_{16}H_{28}O_4Ba$
C	= 45,39%	45,50			45,6
H	= 6,95%	7,00			66,5
Ba	=		32,67	32,43	32,54

Diese von den Analysen von Mayer und Spirgatis abweichenden Resultate veranlassten mich, noch das Silbersalz dieser Säure darzustellen, dessen Analysen folgenden Prozentgehalt an Silber ergaben.

1) 0,172 gr gaben 0,074 gr Ag = 43,02%
2) 0,15 gr gaben 0,065 gr Ag = 43,33%

Dieser Prozentgehalt des Silbers entspricht ganz der vorstehend angegebenen Formel.

	Gefunden		berechnet
	I.	II.	
Ag	= 43,02%	43,33%	43,2%

Keller, der auch das Baryumsalz analysirte, hat ebenfalls andere Resultate erhalten als Mayer und Spirgatis, sie

stimmen mehr mit den von mir erhaltenen überein. Zur weiteren Bestätigung meiner Resultate wurde das Silbersalz verbrannt.

1) 0,209 dieses Salzes
0,293 gr CO_2; diese entsprechen 0,07999 gr C = 38,27%
0,109 gr H_2O; " " 0,01211 gr H = 5,79%
2) 0,144 gr dieses Salzes
0,201 gr CO_2; diese entsprechen 0,05481 gr C = 38,05%
0,075 gr H_2O; " " 0,00833 gr H = 5,78%

Gefunden				berechnet nach der Formel
I.	II.	III.	IV.	$C_{16}H_{28}O_4Ag_2$
C = 38,27%	38,05%			38,4%
H = 5,79%	5,78%			5,6%
Ag =		43,02	43,33	43,2

Es ist daher die Formel für die Jalapinolsäure $C_{16}H_{30}O_4$, sie ist zweibasisch, während Spirgatis sie $C_{16}H_{30}O_3$ annimmt.

Alsdann wurde Jalapinol mit Kaliumpermanganat oxydirt. Das Verfahren war genau so, wie es im vorhergehenden Theile dieser Arbeit beschrieben wurde. Ich erhielt eine flüchtige und eine feste Säure. Von der flüchtigen analysirte ich das Kupfer- und Silbersalz:

1) 0,25 gr Kupfersalz enthielten
0,083 CuO; diese entsprechen 0,0661 Cu = 26,44%
2) 0,203 gaben
0,067 CuO; diese entsprechen 0,0534 Cu = 26,34%

Gefunden		berechnet
I.	II.	
Cu = 26,44	26,34	26,70

1) 0,227 gr Silbersalz gaben 0,126 Ag = 55,50%
2) 0,300 " " 0,166 Ag = 55,33%

Die Verbrennungen des Silbersalzes waren folgende:

1) 0,224 gaben 0,201 CO_2 = 0,0548 C = 24,44%
0,075 H_2O = 0,00833 H = 3,71%
2) 0,299 gr gaben 0,27 CO_2 = 0,0736 C = 24,61%
0,105 H_2O = 0,01166 H = 3,90%

Gefunden				berechnet aus der Formel
I.	II.	III.	VI.	$C_4H_7O_2Ag$
C = 24,44%	24,61			24,61
H = 3,71%	3,90			3,58
Ag =		55,50	55,33	55,38

Die vorstehend beschriebenen und analysirten Salze der flüchtigen Säure waren isobuttersaure Salze.

Von der festen Säure, die ich an Kalium gebunden, stellte ich das Baryum- und Silbersalz dar. Alle Salze dieser Säure waren im Wasser löslich. Das Barytsalz erhielt ich durch Neutralisiren der Säure mit Baryumcarbonat; dadurch entstand das isooxybuttersaure Baryum, welches in Lösung war und aus dieser in sehr schönen Krystallen sich ausschied. Von dem getrockneten Salze machte ich zwei Baryumbestimmungen und zwei Elementaranalysen.

1) 0,157 gr dieses Salzes gaben
   0,090 $BaCO_3$; diese entsprechen 0,06258 Ba = 39,85%
2) 0,113 gaben
   0,064 $BaCO_3$; diese entsprechen 0,0445 Ba 39,38%
1) 0,148 gaben
   0,150 CO_2; diese entsprechen 0,0409 C 27,63%
   0,057 H_2O; " " 0,00633 H 4,29%
2) 205 dieses Salzes gaben
   0,209 CO; diese entsprechen 0,057 C = 27,80%
   0,079 H_2O; " " 0,00877 H = 4,27%

	Gefunden				berechnet nach der Formel
	I.	II.	III.	IV.	$C_8H_{14}O_6Ba$
C =	27,63%	27,80			28,00%
H =	4,29	4,27			4,08%
Ba =			39,85	39,38	39,94%

Das getrocknete isooxybuttersaure Silber, welches durch Sättigung der freien Säure mit Silberoxyd erhalten wurde, gab nachstehende Resultate:

1) 0,106 gr des Salzes gaben
   0,054 gr Ag = 50,94%
2) 0,150 gr gaben
   0,077 gr Ag 51,33%
1) 0,114 gr Substanz lieferten
   0,094 CO_2 = 0,02563 C = 22,48%
   0,036 H_2O = 0,004 H = 3,50%
2) 0,157 gr Substanz gaben
   0,130 CO_2 = 0,03545 C = 22,57%
   0,048 H_2O = 0,0053 H = 3,37%

	Gefunden				berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_4H_7O_3Ag$
C =	22,48%	22,57			22,7
H =	3,50	3,37			3,3
Ag =			50,94	51,33	51,1

Diese Resultate stellen die Identität der festen Säure, welche durch Oxydation des Jalapinols mit übermangansaurem Kalium entstanden war, mit der Isooxybuttersäure ausser Zweifel. Der Schmelzpunkt dieser festen krystallisirenden Säure lag bei 79—80°. Diese Temperatur stimmt mit der von Markownikoff*) angegebenen vollständig überein. Es heisst in der erwähnten Arbeit: „Wird die Oxyisobuttersäure vorsichtig schwach erhitzt, so sublimirt sie schon bei etwa 50° in feinen, etwas biegsamen, zolllangen Nadeln. Die Säure verflüchtigt sich sogar, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume. Die sublimirte Säure schmilzt bei 79° und erstarrt wieder bei 76°."

Bei der Spaltung des Jalapins wurde verdünnte Salzsäure angewandt. Es zerfiel dadurch das Jalapin in Jalapinol, dessen Eigenschaften eben näher beschrieben worden sind, und in Zucker; letzterer ist in der salzsauren Lösung enthalten. Man kann von der Gegenwart des Zuckers sich sehr leicht überzeugen, indem man die salzsaure Lösung durch Kalilauge etwas abstumpft und sie mit der Fehling'schen Lösung erhitzt. Man erhält eine deutliche Zuckerreaktion. Die salzsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaktion versetzt, alsdann zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols erhielt ich sehr schöne Krystalle, welche aus Zucker und Chlornatrium zusammengesetzt waren.

Zum Schluss wurde noch der Versuch gemacht, durch Reduktion des Jalapinols mit Natriumamalgan grössere Quantitäten des vorhin erwähnten Alkohols zu erhalten.

Jalapinol wurde mit Wasser übergossen und Natriumamalgan hinzugesetzt. Es scheint jedoch, dass auch hier die sich bildende Natronlauge das Entstehen grösserer Quantitäten Alkohols verhindert, da wiederum nur eine geringe Menge einer Flüssigkeit erhalten wurde, welche denselben Geruch hatte, wie die früher beschriebene.

Die gegenwärtige Untersuchung des Jalapins hat daher nachstehende Resultate gegeben:

1) Das Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$ besitzt den Charakter eines Anhydrids. Es geht durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in die entsprechende zweibasische Jalapinsäure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{30}O_9$ über.

*) Ann. d. Chemie und Pharmacie 1870, Bd. 153, pag. 233.

2) Die Oxydationsprodukte des Jalapins durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure sind:
   a. Kohlensäure,
   b. Isobuttersäure und
   c. eine mit der Sebacinsäure isomere Verbindung, Ipomsäure.
3) Die Oxydationsprodukte des Jalapins mit Kaliumpermanganat sind:
   a. Isobuttersäure,
   b. Oxyisobuttersäure und
   c. Oxalsäure.
4) Durch Einwirkung von Alkalien auf das Jalapin erhielt ich die Jalapinsäure $C_{17} H_{30} O_9$.
5) Verdünnte Salzsäure spaltete das Jalapin in Jalapinol, dessen Formel $C_{16} H_{30} O_3 + {}^1/_2 H_2 O$ ist, und Zucker. Das Jalapinol charakterisirt sich als ein Aldehyd. Es geht mit saurem schwefligsaurem Kalium eine krystallinische Verbindung ein, giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen sehr schönen Silberspiegel und mit einer alkoholischen Lösung von kaustischem Kali erhitzt liefert das Jalapinol ein Harz, die Jalapinolsäure und eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich der entsprechende Alkohol des Jalapinols ist.
6) Wird das Jalapinol mit übermangansaurem Kalium gekocht, so sind die Oxydationsprodukte desselben
   a. Isobuttersäure und
   b. Oxyisobuttersäure.
   Letztere scheint nur durch eine weitere Oxydation der Isobuttersäure entstanden zu sein.
7) Das Jalapinol geht zuerst in das nächste Oxydationsprodukt, in die Jalapinolsäure, $C_{16} H_{30} O_4$ über. Das Kaliumsalz der entstandenen Säure wird zu Isobuttersäure oxydirt:

$$C_{16} H_{28} O_4 K_2 + 2 K Mn O_4 = 4 C_4 H_7 O_2 K + 2 Mn O_2$$

und endlich letztere theilweise noch weiter zur Oxyisobuttersäure oxydirt.

In einigen Punkten von den früheren Angaben abweichend giebt diese Arbeit neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung des chemischen Charakters des Jalapins und seiner Spaltungsprodukte, indem sie das Jalapin als ein Anhydrid der Jalapinsäure und das Jalapinol als einen Tetrabutylaldehyd, welchem durch die Behandlung mit Salzsäure ein Molekül Wasser entzogen wurde, charakterisirt.

Die vorstehenden Untersuchungen habe ich im chemischen Laboratorium des pharmaceutischen Instituts hiesiger Universität unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Poleck ausgeführt.

Für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit sei es mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Poleck meinen innigsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. Die Glykoside sind nicht eine in sich abgeschlossene einheitliche Klasse chemischer Verbindungen, sondern sie gehören durch ihre Spaltungsproducte den verschiedensten Kategorien derselben an.
2. Die Medicin ist nicht als eine besondere Wissenschaft, sondern nur als ein Zweig der Naturwissenschaften zn betrachten.
3. Der naturwissenschaftliche Unterricht auf den Gymnasien entspricht auch jetzt noch nicht der hohen Bedeutung dieser Wissenschaft für die formale Geistesbildung.

Lebenslauf.

Ich, Isaak Samelson, ward am 2. April 1858 zu Pakosch, Kreis Mogilno, in Posen, als Sohn des Kaufmann R. Sch. Samelson und dessen Ehefrau Dorothea geb. Mirels, geboren. Ich besuchte bis zu meinem elften Lebensjahre die Elementarschule meines Geburtsortes. Meine weitere Ausbildung erhielt ich auf dem Gymnasium zu Inowrazlaw. Nach zehnjährigem Besuch dieser Anstalt ward ich zu Ostern 1879 mit dem Zeugniss der Reife entlassen und studirte zwei Semester Medicin zu Berlin, von da an Naturwissenschaften auf den Universitäten Berlin und Breslau.

Ich hörte im Laufe von acht Semestern folgende Herren Professoren und Docenten:

In Breslau: Heydenhain, Löwig, Meyer, Poleck, Römer, Rosanes, Weber.

In Berlin: Baumann, Christiani, Eichler, Falk, Hartmann, Hofmann, Reichert, Tiemann.

Praktisch habe ich gearbeitet: Fünf Semester im chemischen Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Breslau, unter Leitung des Herrn Professor Dr. Poleck, und ein Semester im chemischen Laboratorium der Universität zu Berlin, unter Leitung des Herrn Professor Baumann.

Ich sage an dieser Stelle allen meinen hochverehrten Herren Lehrern den ehrerbietigsten Dank.